Über optisch-aktive Derivate des 1.1.2.2.3-Pentamethylcyclopentans

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde
vorgelegt der hohen philosophischen Fakultät der

Universität Basel

von

Albert Jaeggi

aus Basel

Basel
Buchdruckerei Emil Birkhäuser & Cie.
1921.

Über optisch-aktive Derivate des 1.1.2.2.3-Pentamethylcyclopentans

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde
vorgelegt der hohen philosophischen Fakultät der

Universität Basel

von

Albert Jaeggi
aus Basel

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Basel
Buchdruckerei Emil Birkhäuser & Cie.
1921.

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. H. Rupe und Dr. Fr. Fichter.

Basel, den 21. April 1920.

Prof. Dr. *W. Matthies*, Dekan.

MEINEN LIEBEN ELTERN

IN DANKBARKEIT

Die vorliegende verkürzte Fassung der Dissertation gibt nur das wichtigste aus dem experimentellen Teil wieder. Davon wurde der erste Teil bereits veröffentlicht: Helv. III, 654 (1920), Über Reaktionen mit α-Campholid und Bromcampholsäureester. Die optischen Resultate werden von Herrn Prof. Dr. H. Rupe im Zusammenhang mit andern Arbeiten veröffentlicht. Hier werden nur die wichtigsten optischen Konstanten in einer Tabelle angeführt.

Die Zusammenstellung der Resultate gibt eine ungefähre Inhaltsangabe des Manuskripts. Dasselbe ist Eigentum der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät und kann dort eingesehen werden.

Inhalt

der unverkürzten Arbeit.

Einleitung

Theoretischer Teil

a) Chemisch-theoretischer Teil

b) Optisch-theoretischer Teil

Experimenteller Teil:

I. Teil: Verschiedene Derivate der Campholsäure

II. Teil: Aromatische und aliphatisch-aromatische Ketone des Tetramethylcyclopentans

III. Teil: Über Ketone der 1.2.2-Trimethylcyclopentan-3-carbonsäure

Zusammenstellung der Resultate

Einleitung.

Für die Untersuchung des Zusammenhangs von Konstitution und Drehungsvermögen ist es in erster Linie wichtig, eine möglichst grosse Zahl von homologen Reihen optisch-aktiver Substanzen zu besitzen. Meine Aufgabe war, ausgehend von der Bromcampholsäure den Ersatz des Broms durch Alkyl- und Arylreste zu versuchen, wodurch eine Reihe von substituierten Campholsäuren zu erwarten war.

Es zeigte sich jedoch bald, dass der Ersatz des Halogens nicht in der erwarteten Weise verlief. Deshalb wurden die früheren Versuche zur Darstellung des Tetramethylcyclopentanphenylketons aufgegriffen und es gelang durch eine bisher kaum verwertete Synthese das für die optischen Untersuchungen wichtige Phenylketon und andere aromatische und gemischte aliphatisch-aromatische Ketone des Tetramethylcyclopentans darzustellen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548211_0280

Experimenteller Teil.

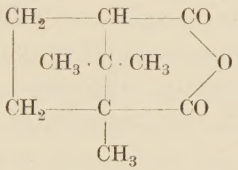
I. Teil: Verschiedene Derivate der Campholsäure.

1. Kapitel: Ausgangsmaterial.

1. Camphersäure und ihr Anhydrid.

Die zu meinen Untersuchungen notwendige d-Camphersäure stellte ich dar durch Oxydation von Japankampher mit Salpetersäure nach der Vorschrift von *Noyes*[1])

Zur Herstellung des Anhydrids der Camphersäure

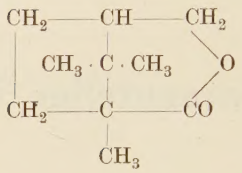


wählt man am besten die bequeme Methode von *Königs*[2]). Man kocht die Camphersäure in einem Kolben mit Luftkühler mit dem halben Gewicht Essigsäureanhydrid 10—20 Minuten. Die noch heisse Lösung wird in ein Becherglas gegossen, da die beim Erkalten entstehende harte Kristallmasse sonst kaum aus dem Kolben zu bringen ist, ohne dass er zertrümmert wird. Man zerkleinert den Kuchen und saugt ab. Nebenprodukt: Eisessig. Die zerstossenen Kristallbrocken werden mit Wasser gut gewaschen, dann mit verdünnter Sodalösung und nochmals mit Wasser behandelt. Ausbeute quantitativ. Durch Umkristallisieren aus Alkohol erhält man das Camphersäureanhydrid in prächtigen langen Nadeln vom Sm = 216—217°. Sehr schwer löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln und in Wasser.

[1]) Am. chem. Journ. **16**, 501 (1894).

[2]) Ber. **26**, 817 (1893).

2. a-Campholid.



Nach der Methode von *Sabatier-Senderens*[1]) streicht die Substanz in Dampfform mit Wasserstoff[2]) gemischt über den in einem Rohr befindlichen erhitzten Nickelkatalysator[3]). Die Reduktion findet jeweilen in einem ganz bestimmten Temperaturintervall statt, welches für die zu reduzierende Substanz charakteristisch ist. Es galt zunächst dasselbe zu bestimmen, was im Laufe einiger kleiner Versuche gelang; es beträgt 220—240°. Wählt man die Temperatur niedriger, so bleibt das Camphersäureanhydrid im Rohr stecken und der Katalysator saugt sich davon voll. Er wird dadurch ganz unwirksam und eine Reduktion findet nicht statt. Geht man mit der Temperatur höher als 240°, so wird die Bildung des früher erwähnten Öls, eines unerwünschten Nebenprodukts, stark begünstigt. Der Siedepunkt des Camphersäureanhydrids liegt zwar über 270°; doch beginnt es schon beim Schmelzpunkt (216—217°) stark zu sublimieren und es genügt, wenn das Anhydrid langsam über den Katalysator sublimiert. Nach vielen Versuchen verwandte ich schliesslich die folgende, immer wieder verbesserte Apparatur[4]).

In einem elektrischen Ofen von 82 cm Länge und 17 cm Heizkörperdurchmesser liegt ein Glasrohr von 180 cm Länge und 2,5 cm lichter Weite. Dasselbe ist in einer Distanz von 60 cm vom einen Ende bajonettförmig gebogen und bis zu dieser Biegung in den Ofen gesteckt. Das andere Ende des Rohrs ragt noch etwa 40 cm zum Ofen heraus. Beide Enden des Rohrs sind mit Gummistopfen

---

[1]) Über das Verfahren von *Sabatier-Senderens* siehe: *Sabatier*, Ber. **44**, II, 1984, 3180 (1911); *Mailhe*, Chem. Ztg. 1907, S. 1084, 1096, 1117, 1146, 1158.

[2]) Der bei diesen Versuchen gebrauchte Wasserstoff wurde einer Bombe entnommen und durch 2 Waschflaschen mit konzentrierter $KMnO_4$-Lösung, 2 Waschflaschen mit reiner konzentrierter H_2SO_4 und endlich durch ein Chlorcalcium-U-Rohr geleitet.

[3]) Zur Reduktion wurde der pyrophore Nickelkatalysator von *Rupe* und Mitarbeitern verwendet. Diss. Takagi (Basel 1918), Helv. **1**, 452 (1918); Helv. **2**, 205 (1919).

[4]) Siehe Photographie im Original.

und Gaszu- und -ableitungsröhrchen versehen; letztere tragen ein rechtwinklig nach unten angebrachtes Ansatzröhrchen. Der Wasserstoff wird einer Bombe entnommen und wie schon beschrieben gereinigt. Er tritt auf der Bajonettseite durch den horizontalen Ast des Dreiwegröhrchens in das grosse Rohr. Der rechtwinklige Ansatz führt zu einem nachher zu beschreibenden Sicherheitsventil. Zweckmässig versieht man dieses Dreiwegröhrchen mit 2 Glashähnen, an den Stellen, die aus der Figur ersichtlich sind. Der Wasserstoff tritt am andern Ende des Rohrs durch das vertikale Ansatzröhrchen aus; der horizontale Ast wird verschlossen; er dient zur Einführung eines Drahtes für den Fall, dass hier am Ende des Rohrs eine Verstopfung eintritt. Der Wasserstoff wird nun noch durch eine kleine mit Eis gekühlte Waschflasche geleitet. Von hier tritt er durch einen Blasenzähler (in Wasser tauchendes Röhrchen) aus. Das Bajonett ist umgeben von einer zweiteiligen aufklappbaren zilindrischen Blechhülse, welche das Glas nicht berühren darf und mit Hilfe eines Stils an einem Stativ befestigt ist. Ebenso befindet sich unter dem andern Ende des Rohrs eine halbzilindrische Blechhülse. Diese werden später durch je 4 Schwalbenschwanzbrenner geheizt und dienen als Heizmantel zur Schonung des Glases.

Das Rohr wird folgendermassen beschickt. Man bringt in das Bajonett 50 g reines Camphersäureanhydrid und verschliesst es mit einem mit Gaszuleitungsrohr versehenen Stopfen. Das Rohr wird in ein Stativ gespannt mit dem Bajonett nach unten. Hierauf wird ein lockerer Bausch Glaswolle bis in die Nähe des Bajonetts heruntergestossen; er verhindert das Herunterfallen des nachher einzufüllenden Katalysators. Über das obere Ende des Rohrs wird eine ziemlich weite Pulverflasche gestülpt, deren Boden abgesprengt ist, und die mit dem Hals nach unten mit Hilfe eines Korks am Rohr befestigt wird. Das Ende des Rohrs mündet in der Flasche etwas über dem Flaschenhals. Man leitet nun von unten trockene Kohlensäure in das Rohr ein und überzeugt sich mit einem brennenden Streichholz in der aufgesetzten Flasche, dass die Luft überall verdrängt ist. Der schon vorher fertig reduzierte Katalysator ist in Portionen von etwa 80 g in Röhren eingeschmolzen. Ein solches Rohr führt man nun in die Kohlensäureatmosphäre der Flasche über die Mündung des Reduktionsrohrs, kneipt die untere Spitze des Einschmelzrohrs mit einer Zange ab, worauf der Katalysator in das lange Rohr herabrieselt, und schiebt wieder

einen Glaswollebausch nach. Die Distanz der beiden Bäusche soll etwas kleiner sein als die Länge des Ofens. Man schliesst nun beide Enden des Rohrs, verteilt den Katalysator durch Schütteln gleichmässig und schiebt das Rohr nach Entfernung des Einfüllaufsatzes in den Ofen. Nach Verdrängung der Kohlensäure durch Wasserstoff, wobei der Zutritt von Luft sorgfältig zu vermeiden ist, wird der Ofen angeheizt.

Hat derselbe die Temperatur von 220° erreicht (konstanthalten mit Hilfe eines Stromstärkeregulators), so werden die Flammen unter den beidseitigen Blechhülsen entzündet. Diejenigen unter dem Bajonett werden so reguliert, dass das Camphersäureanhydrid gerade geschmolzen bleibt (Sm = 216—217°). Das Bajonett verhindert, dass die geschmolzene Masse in den Katalysator hineinläuft. Das Anhydrid sublimiert schon in der Nähe seines Schmelzpunktes und seine Dämpfe werden vom Wasserstoffstrom in das Rohr getragen. Das andere Ende des Rohrs wird auf etwas über 100° geheizt, wozu die Flammen zweckmässig etwa 10 cm tief unter das Rohr gestellt werden. Es soll sich hier kein Wasser kondensieren, sondern nur das aus dem Ofen heraussublimierende Campholid, welches sich hauptsächlich am obern Teil des Rohrs festsetzt. An den beiden Enden des Ofens tritt sehr gern Verstopfung ein, indem sich die sublimierende Substanz zu einem dichten Pfropfen kondensiert. Diese Stellen müssen deshalb etwas höher erhitzt werden.

Man beginnt die Reduktion am besten früh am Morgen und sorgt dafür, dass das Camphersäureanhydrid im Bajonett nur langsam innerhalb 5—6 Stunden verschwindet. Der Wasserstoffstrom muss ziemlich lebhaft sein. Nach etwa 8 Stunden wird die Temperatur des Ofens langsam auf 270—280° gesteigert, um die letzten Reste von Campholid aus dem Ofen herauszubekommen. Dabei wird vom Katalysator viel Wasserstoff entwickelt, so dass man die Zufuhr desselben am besten eine Zeitlang ganz abstellt. Es muss sorgfältig darauf geachtet werden, dass das Rohr nicht verstopft wird. Bei drohender Verstopfung wird die sublimierte Masse zeitweise zusammengeschmolzen. Damit nun das geschmolzene Campholid nicht etwa in den Ofen zurückläuft, gibt man dem Rohr resp. dem Ofen von Anfang an eine leichte Neigung.

Nun lässt man im Wasserstoffstrom über Nacht erkalten. Am folgenden Tag wird das Campholid im lebhaften Kohlensäurestrom herausgekratzt. Es bildet frisch geschmolzen eine zähe, glasige

Masse, die fast nicht entfernt werden kann, wird aber bei längerem Stehen spröde und ist dann mühelos aus dem Rohr zu bringen. Hierauf wird Kohlensäure in umgekehrter Richtung durch das Rohr geleitet und in das Bajonett frisches Camphersäureanhydrid gefüllt. Nachdem $KMnO_4$ und H_2SO_4 in der Reinigungsapparatur für den Wasserstoff erneuert worden sind, verdrängt man die Kohlensäure wieder durch Wasserstoff und heizt den Ofen an. Über Nacht wird der Nickelkatalysator frisch reduziert bei 370 bis 380°, worauf am andern Tag der Prozess von neuem beginnen kann.

Sehr lästig ist das Verstopfen des Rohrs; es erfordert eine ständige Kontrolle. Um diesem Übelstand abzuhelfen, brachte ich an dem vertikalen Ansatzröhrchen des Dreiwegrohrs beim Eintritt des Wasserstoffs ein Sicherheitsventil an, welches selbsttätig eine elektrische Klingel auslöst, sobald der Druck im Rohr eine bestimmte Höhe erreicht. Dadurch wird der mit andern Arbeiten beschäftigte Experimentator auf die drohende Verstopfung aufmerksam gemacht und kann die Störung beseitigen, bevor die Verstopfung vollständig ist. Sollte sie indessen z. B. über Mittag doch eintreten, so wirkt die Apparatur als Sicherheitsventil, wodurch der Druck im Rohr nie eine gefährliche Höhe erreichen kann. Da der einfache Alarmapparat ausgezeichnete Dienste geleistet hat, soll er kurz beschrieben werden.

Ein U-förmig gebogenes Glasrohr von 3 mm Weite trägt an einem Ende ein Ansatzrohr, welches mit Hilfe eines Schlauches mit dem Ansatzrohr des Dreiwegröhrchens vor dem grossen Reduktionsrohr verbunden wird. In das U-Rohr gibt man soviel Quecksilber, als einer Säule von ca. 1,5 cm Höhe entspricht. Auf der Seite des Ansatzes taucht ein luftdicht eingesetzter Kupferdraht in das Quecksilber möglichst weit ein. Auf der andern Seite taucht ebenfalls ein Kupferdraht ins Rohr, der dem Quecksilberniveau bis auf einige Millimeter genähert wird. Das Ganze ist auf ein Brettchen montiert. Die beiden Kupferdrähte werden mit einer Stromquelle von 1—2 Volt und einer Klingel verbunden.

Wird nun der Druck im Reduktionsrohr durch drohende Verstopfung grösser, so wird das Quecksilber im Alarmapparat in die Höhe gedrückt. Wenn es den Kupferdraht erreicht hat, tritt Kontakt ein und die Klingel wird ausgelöst. Wird der Druck noch grösser und wird die Verstopfung vollständig, so tritt der Wasserstoff in Blasen aus. Dabei ist zu beachten, dass die an der Kontakt-

stelle leicht auftretenden Funken das im Röhrchen entstehende Knallgas nicht entzünden, weil durch die Explosionen die Apparatur zertrümmert werden kann. Es ist dies aber leicht zu vermeiden, wenn man den Kupferdraht an die Aussenseite des U-Rohrs drückt, denn die Blasen steigen an der Innenseite auf. Hebt man die Verstopfung auf, so stellt sich der Alarmapparat selbsttätig wieder in den Ruhestand.

Mit Hilfe dieser Vorrichtung ist das Arbeiten recht bequem. Hat man einmal alles sorgfältig eingestellt, so kann man den Prozess ruhig sich selbst überlassen, auch über Mittag; es genügt, wenn man etwa alle 2 Stunden kontrolliert.

Den Katalysator kann man ziemlich oft benützen, nach jedem Gebrauch wird er etwa 20 Stunden lang frisch reduziert. Nimmt seine Wirksamkeit ab, so löst man das in ihm enthaltene Nickel in Salpetersäure auf und verarbeitet das durch Umkristallisieren gereinigte Nickelnitrat von neuem auf Katalysator.

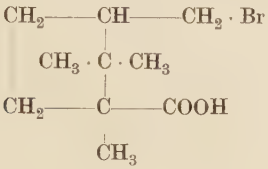
Zur Trennung des Campholids von kleinen Mengen unverändertem Camphersäureanhydrid wurde das gepulverte Rohprodukt mit verdünnter Sodalösung 4—5 Stunden unter Rückfluss gekocht. Dabei geht das Camphersäureanhydrid als Salz der Camphersäure und ein kleiner Teil des Campholids als Salz der Oxycampholsäure in Lösung. Nach dem Erkalten wurde durch Ausäthern die Hauptmenge des Campholids erhalten. Die wässrige Lösung wurde angesäuert; dadurch werden die beiden erwähnten Säuren in Freiheit gesetzt und die Oxycampholsäure geht in ihr Lakton α-Campholid über. Unterwirft man jetzt der Wasserdampfdestillation, so bleibt die nicht flüchtige Camphersäure im Kolben zurück. Das überdestillierende Campholid verstopft gern das Kühlrohr; man setzt deshalb zweckmässig in letzteres oben einen Tropfrichter, durch welchen man von Zeit zu Zeit unter Abstellen des Dampfstroms etwas Äther einlaufen lässt, welcher das Campholid spielend weglöst. Das Destillat wird ausgeäthert, der Auszug mit dem ersten vereinigt und mit geglühtem $MgSO_4$ getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers bleibt das Campholid als schön weisse feste Masse zurück und ist so direkt zur Weiterverarbeitung geeignet. Aus 50 g Camphersäureanhydrid erhielt ich so 45—45,5 g Campholid. Ausbeute ca. 98 %.

Das Campholid kristallisiert aus Ligroin in farnkrautartigen Gebilden, die sich bei längerem Stehen der Lösung teilweise in derbe Kristalle oder lange Nadeln verwandeln. Es besitzt einen

schwachen Camphergeruch und sublimiert leicht in denselben farnartigen Kristallen. Mit Wasserdampf ist es leicht flüchtig. In Alkohol, Äther, Benzol leicht, in Ligroin etwas schwerer, in Wasser schwer löslich. Sm = 210—211°.

Analyse: $C_{10}H_{16}O_2$
0,1326 g Substanz gaben 0,3474 g CO_2 und 0,1134 g H_2O
gef. C = 71,47% H = 9,57%
ber. C = 71,38% H = 9,59%

3. Bromcampholsäure.



Baeyer und *Villiger*[1]) übergossen α-Campholid mit einer gesättigten Lösung von Bromwasserstoff in Eisessig und erhielten nach 2tägigem Stehen die Bromcampholsäure in einer Ausbeute von 60%.

Es gelang mir, die Ausbeute durch eine geringe Abänderung des Verfahrens auf 80% der theoretischen zu steigern.

80 g α-Campholid wurden in 230 g Eisessig gelöst und hierauf bis zur Sättigung Bromwasserstoff eingeleitet, zuletzt unter Kühlung mit Eiswasser. Es schieden sich bald blättrige Kristalle ab, und nach einiger Zeit erstarrte alles. Nach dreitägigem Stehen wurde abgesaugt, mit Eiswasser gewaschen und die glänzenden weissen Blättchen im Vacuumexsiccator getrocknet. Ausbeute 86 g. Der gebrauchte Eisessig wurde nochmals mit 80 g Campholid beschickt und in gleicher Weise behandelt. Ausbeute 105 g.

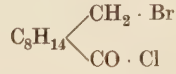
Zusammen aus 160 g Campholid 191 g Bromcampholsäure. Gesamtausbeute 80,6%.

Die Bromcampholsäure kristallisiert aus Äther, Essigester beim Verdunsten des Lösungsmittels in grossen Tafeln, besser aus heissem Methylalkohol in Blättchen. Sm = 177° unter Zersetzung. In Äther, Alkohol, Benzol, Essigester leicht löslich, schwer in Ligroin, unlöslich in Wasser. In Soda löst sie sich klar; die Lösung trübt sich aber bald durch Ausscheidung von Campholid.

[1]) Ber. **32**, 3631 (1899).

2. Kapitel: Derivate der Bromcampholsäure.

Bromcampholsäurechlorid[1]).



a) Chlorierung der Bromcampholsäure mit PCl_3. 50 g Bromcampholsäure wurden mit etwas mehr als der berechneten Menge PCl_3 übergossen (18 g). Die Reaktion beginnt schon in der Kälte. Es wurde auf dem Wasserbad gelinde erwärmt bis zum Aufhören der Salzsäureentwicklung. Nach dem Abgiessen von der phosphorigen Säure und dem Absaugen des überschüssigen PCl_3 durch einen trockenen Luftstrom im Vacuum wurde die beim Erkalten erstarrte Masse destilliert. Nach einem beträchtlichen Vorlauf ging das Bromcampholsäurechlorid als farbloses Öl vom $Sd_{13} = 142—145^0$ über und erstarrte in der Vorlage zu einer weissen harten Masse. Ausbeute 34,5 g = 53 % der Theorie.

Der Vorlauf vom $Sd_{14} = 100—142^0$ bestand etwa zur Hälfte aus Bromcampholsäurechlorid. Er wurde mit Wasser zersetzt. Beim Behandeln mit verdünnter Natronlauge ging ein Teil in Lösung. Nach dem Filtrieren, sofortigen Fällen mit verdünnter Salzsäure, Trocknen und Umkristallisieren aus heissem Methylalkohol zeigte die Substanz den $Sm = 177^0$ und erwies sich als Bromcampholsäure. Der in Alkali unlösliche Teil ist offenbar keine Säure mehr. Die an sich fast geruchlose Substanz zeigte beim Kochen mit Wasser einen sehr starken Camphergeruch und in rohem Zustand den $Sm = 135^0$.

b) Chlorierung der Bromcampholsäure mit Thionylchlorid. 42 g Bromcampholsäure wurden mit 50 g $SOCl_2$ übergossen. Die Reaktion begann in der Kälte und wurde nach dem Stehen über Nacht durch gelindes Erwärmen auf dem Wasserbad bis zum Aufhören der Salzsäureentwicklung zu Ende geführt. Das überschüssige Thionylchlorid wurde durch Abdestillieren auf dem Wasserbad entfernt. Bei der Vacuumdestillation gingen beim

---

[1]) In der mir zugänglichen Originalliteratur konnte ich über das Chlorid der Bromcampholsäure nichts finden, ebensowenig in den Literaturregistern. Einzig im Lehrbuch von *Richter-Anschütz*, Ausgabe 1913, Bd. II, S. 522 findet sich eine kurze Notiz mit Angabe des Schmelz- und Siedepunkts: $Sm = 37^0$, $Sd_{15} = 147^0$. Sie steht vermutlich in Zusammenhang mit der dort erwähnten Privatmitteilung von *Anschütz*.

$Sd_{11} = 142^0$ scharf und ohne Vorlauf 43,5 g Bromcampholsäurechlorid über als wasserhelle, rasch erstarrende Flüssigkeit. Ausbeute 97% der Theorie. Diese Chlorierung ist viel vorteilhafter als diejenige mit PCl_3.

Das Bromcampholsäurechlorid kristallisiert aus absolutem Äther in hübschen Nädelchen, aus trockenem Benzol in derben, gut ausgebildeten Prismen von monoklinem Habitus. Sm = 57,5°.

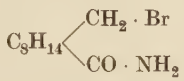
Analyse: $C_{10}H_{16}OBrCl$

0,1668 g Substanz gaben 0,2066 g AgCl + AgBr und 0,1790 g AgCl[1])

gef. Cl + Br = 43,16% Cl = 13,37% Br. = 29,74%

ber. Cl + Br = 43,13% Cl = 13,25% Br = 29,87%

Bromcampholsäureamid.



In eine Lösung von 5 g reinem Bromcampholsäurechlorid in absolutem Äther wurde unter Eiskühlung trockenes Ammoniak eingeleitet. Der abgeschiedene weisse Niederschlag wurde mit mehr Äther erwärmt und heiss filtriert. Beim Erkalten schied sich das Amid in feinen Nädelchen ab. Ausbeute 4,5 g = 98%. Sm = 207°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aceton, schwer in Äther, Benzol, Chloroform, Essigester.

Analyse: $C_{10}H_{18}ONBr$

0,3438 g Substanz gaben 17,50 cm^3 N_2 (21°, 744 mm)

gef. N = 5,65%

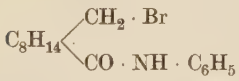
ber. N = 5,65%

0,1513 g Substanz gaben 0,1146 g AgBr

gef. Br = 32,23%

ber. Br = 32,21%

Bromcampholsäureanilid.



Eine ätherische Lösung von 5 g Bromcampholsäurechlorid wurde unter Eiskühlung mit einer Lösung von 2,5 g reinem Anilin versetzt. Es schied sich ein weisser Niederschlag aus und die ganze

[1]) Nach dem Erhitzen des AgCl + AgBr im Chlorstrom.

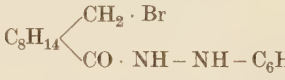
Masse erstarrte rasch. Nach dem Absaugen wurde mit Wasser und verdünnter Salzsäure ausgewaschen und nach dem Trocknen aus Äther umkristallisiert. Ausbeute 5,7 g = 95 %. Weisse hübsche Nädelchen vom Sm = 142°. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Essigester, schwer in Äther, Benzol, Ligroin, unlöslich in Wasser.

Analyse: $C_{16}H_{22}ONBr$

0,2664 g Substanz gaben 10,5 cm³ N_2 (20°, 739 mm)
gef. N = 4,36 %
ber. N = 4.32 %

0,2460 g Substanz gaben 0,1420 g AgBr
gef. Br = 24,57 %
ber. Br = 24,65 %

Bromcampholsäurephenylhydrazid.



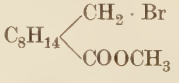
Darstellung wie beim Anilid. Ausbeute 96 %. Kristallisiert aus Äther oder Benzin in feinen Nädelchen vom Sm = 150—151°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther, Benzin, Benzol, Chloroform, unlöslich in Wasser.

Analyse: $C_{16}H_{23}ON_2Br$

0,1574 g Substanz gaben 12,05 cm³ N_2 (22°, 736 mm)
gef. N = 8,35 %
ber. N = 8,26 %

0,1674 g Substanz gaben 0,0929 g AgBr
gef. Br = 23,62 %
ber. Br = 23,56 %

Bromcampholsäuremethylester.



83 g festes Bromcampholsäurechlorid wurden mit 100 cm³ absolutem Methylalkohol (ca. 5 Mol.) übergossen und der Kolben mit Rückflusskühler und Chlorcalciumrohr versehen. Der Inhalt erwärmte sich und das Säurechlorid schmolz langsam unter schwachem Perlen von Salzsäuregasbläschen. Die beiden Schichten wurden durch Schütteln zur Mischung gebracht und auf dem Wasserbad bis zum Aufhören der Salzsäureentwicklung erwärmt. Hierauf wurde das Reaktionsgemisch in Wasser gegossen und das aus-

geschiedene schwere Öl mit Äther aufgenommen. Nach dem Waschen mit Sodalösung wurde der ätherische Auszug mit $MgSO_4$ getrocknet und der Äther abdestilliert. Die Vacuumdestillation ergab ein wasserhelles, schwach zugleich nach Campher und Pfeffer riechendes, sich fettig anfühlendes Öl vom $Sd_{15} = 139^0$. Ausbeute 74 g = 82 %.

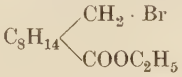
Analyse: $C_{11}H_{19}O_2Br$

0,1546 g Substanz gaben 0,1093 g AgBr

gef. Br = 30,03 %

ber. Br = 30,37 %

Bromcampholsäureäthylester.



43 g Bromcampholsäurechlorid wurden mit 60 cm³ absolutem Äthylalkohol übergossen und wie beim Methylester weiter behandelt. Der Bromcampholsäureäthylester bildet ein farbloses Öl von ähnlicher Beschaffenheit wie der Methylester. Ausbeute 38 g = 85 % der Theorie. $Sd_{13} = 142—143^0$. Der Äthylester erstarrt beim Abkühlen mit Eis und schmilzt dann bei 9—10°.

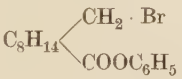
Analyse: $C_{12}H_{21}O_2Br$

0,1712 g Substanz gaben 0,1154 g AgBr

gef. Br = 28,69 %

ber. Br = 28,84 %

Bromcampholsäurephenylester.



10 g Bromcampholsäurechlorid und 12 g Phenol (4 Mol.) wurden in Benzol gelöst und mit 25 g geglühter Pottasche 3 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Im übrigen wurde wie bei den vorhergehenden Estern verfahren, nur wurde der ätherische Auszug mit verdünnter NaOH gewaschen. Die Vacuumdestillation ergab ein farbloses Öl vom $Sd_{11} = 204^0$. Ausbeute 10,4 g = 85 %. Nach längerem Stehen schieden sich an der Oberfläche der Flüssigkeit grosse Kristallplatten aus und 24 Stunden später war alles erstarrt.

Durch Umkristallisieren aus verdunstendem Benzin wurde der Ester in grossen farblosen Platten vom Sm = 46—47° erhalten.

Analyse: $C_{16}H_{21}O_2Br$

0,2033 g Substanz gaben 0,1164 g AgBr

gef. Br = 24,37%

ber. Br = 24,58%

3. Kapitel: Versuche zur Darstellung von höheren Homologen der Campholsäure.

Versuche zur Darstellung einer Mg-Verbindung des Bromcampholsäuremethylesters

zeigten, dass eine solche nicht zu erhalten ist.

Einwirkung von C_6H_5-CH_2-Mg-Br auf Bromcampholsäureester.

Aus 9,6 g Benzylchlorid, 1,8 g Magnesium und 50 cm³ Äther wurde unter Wasserkühlung und Rühren eine *Grignard*'sche Lösung hergestellt[1]), und zu derselben langsam und unter Rühren eine Lösung von 20 g Bromcampholsäuremethylester zugetropft. Nach einiger Zeit schied sich ein grauweisser Niederschlag aus, worauf noch 2 Stunden gerührt wurde. Am folgenden Morgen wurde mit Eis und verdünnter H_2SO_4 zersetzt und nach der üblichen Behandlung im Vacuum destilliert. Zuerst gingen 14 g unveränderter Bromcampholsäuremethylester und hierauf beim Sd_{14} = 245—250° 4,5 g eines dicken Öls[2]) über, das beim Anreiben mit etwas Alkohol zu erstarren begann. Durch Umkristallisieren aus Alkohol erhielt ich grosse glänzende Blätter vom Sm = 119°. Leicht löslich in Äther, Benzol, Chloroform, etwas schwerer in Benzin, ziemlich schwer in Alkohol.

Analyse:

0,1354 g Substanz gaben 0,4278 g CO_2 und 0,1078 g H_2O

gef. C = 86,19% H = 8,91%

ber. für $C_{24}H_{30}O$

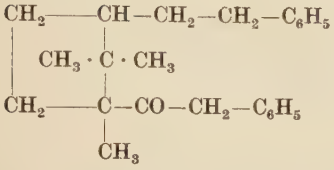
C = 86,17% H = 9,04%

---

[1]) Vergleiche hierüber *Rupe* und *Jäger*, An. **402**, 183 (1913) und *M. Iselin*, Diss. (Basel 1915).

[2]) Ausbeute lässt sich verbessern.

Die Analyse stimmt auf einen Körper von der Formel $C_{24}H_{30}O$, d. i.



3-Phenäthyl-1.2.2-trimethylcyclopentan-1-benzylketon.

Es hat also das C_6H_5-CH_2-Mg-Cl nicht nur mit dem Brom, sondern auch mit der Carbmethoxylgruppe des Campholsäureesters reagiert.

4. Kapitel: Abspaltung von HBr im Bromcampholsäureäthylester.

Abspaltungsversuche mit Aminen und methylalkoholischem Kali verliefen nicht im gewünschten Sinn.

Viel bessere Resultate ergab das Arbeiten mit wasserfreiem Natriumäthylat.

Abspaltung von HBr mit alkoholischem Natriumäthylat. 5 g Natrium wurden in 100 cm^3 absolutem Äthylalkohol gelöst und mit 28 g Bromcampholsäureäthylester 12 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Es schied sich wieder ein reichlicher Niederschlag ab. Nachdem ein Teil des Alkohols abdestilliert worden war, wurde ausgeäthert. Die Destillation ergab als Hauptprodukt ein farbloses Öl von angenehmem Geruch, Sd_{12} = 91 bis 95°, und einen kleinen Nachlauf vom Sd_{12} = 130—140°.

Da sich der ungesättigte Ester (Sd_{12} = 91—95°) noch bromhaltig erwies, wurde er nochmals derselben Operation unterworfen. Aber auch dann enthielt er immer noch kleine, mit der *Beilstein*'schen Probe nachweisbare Mengen von Brom, welche er erst nach zweimaliger Destillation über metallischem Natrium verlor. Der reine Ester besitzt den Sd_{12} = 93°. Mit HBr entstand Bromcampholsäureester zurück.

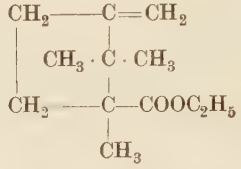
Analyse: $C_{12}H_{20}O_2$

0,1156 g Substanz gaben 0,3108 g CO_2 und 0,1065 g H_2O

gef. C = 73,35% H = 10,31%

ber. C = 73,42% H = 10,28%

Der Ester ist als 3-Methylen-1.2.2-trimethylcyclopentan-1-carbonsäureäthylester zu bezeichnen und besitzt die Struktur:



Mit Brom in Chloroformlösung gibt er bei guter Eiskühlung unter Bromwasserstoffabspaltung ein Bromid vom Sm = 149°, welches aus Benzin in schönen Nädelchen oder Blättchen kristallisiert. Es enthält nicht 2, sondern nur 1 Atom Brom.

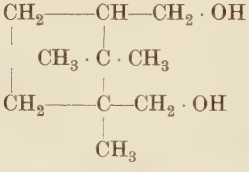
Analyse: $C_{12}H_{19}O_2Br$

0,1526 g Substanz gaben 0,1048 g AgBr

gef. Br = 29,23%

ber. Br = 29,05%

5. Kapitel: Reduktion von α-Campholid zum 1.2.2-Trimethylcyclopentanglykol-1.3.



Ein Dreihalskolben von 500 cm³ Inhalt wurde mit Rührwerk und Rückflusskühler versehen. In den Kolben wurden 20 g Campholid mit 125 cm³ absolutem Alkohol gebracht und die Lösung auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt. Unter kräftigem Turbinieren wurden nun 20 g Natrium in kleinen Portionen zugegeben, so dass bei ausgedrehter Flamme der Alkohol doch stets in kräftigem Sieden blieb. Unter starkem Schäumen wurde die Reaktionsmasse immer dicker, weshalb nach einiger Zeit noch 30 cm³ Alkohol zugegeben wurden. Nach beendeter Lösung des Natriums wurde mit wenig Wasser versetzt und ausgeäthert. Nachdem Äther und Alkohol abdestilliert worden waren, wurde mit verdünnter H_2SO_4 versetzt und wieder mit Äther aufgenommen und mit $MgSO_4$ getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers hinterblieb ein bräunliches dickes Öl, welches beim Erkalten erstarrte. Bei der Vacuumdestillation wurde ein farbloses, rasch erstarrendes Öl vom Sd_{12} = 151—154° erhalten. Das Glykol kristallisierte aus Ligroin

in feinen glänzenden bis 2 cm langen Nädelchen vom Sm = 130°. Ausbeute 67 %. Es ist ziemlich leicht löslich in Alkohol, Äther, schwerer in Benzol, Chloroform, fast unlöslich in kaltem Ligroin.

Analyse: $C_{10}H_{20}O_2$

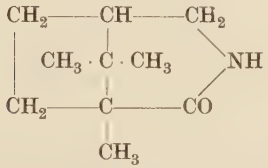
0,1174 g Substanz gaben 0,2992 g CO_2 und 0,1222 g H_2O

gef. C = 69,53 % H = 11,65 %

ber. C = 69,71 % H = 11,71 %

6. Kapitel: α-Camphidon und Camphidin.

1. α-Camphidon.



Tafel und Eckstein[1]) erhielten durch elektrolytische Reduktion von Camphersäureimid unter anderem α-Camphidon, Sm = 230 bis 232°, in einer Ausbeute von 37 %. Sein Pikrat, gelbe Nadeln vom Sm = 190—192°, und sein Nitrosamin[2]), gelbe Nädelchen vom Sm = 127°, eignen sich zu seiner Identifizierung vorzüglich.

Einfacher und mit besserer Ausbeute lässt sich das α-Camphidon aus α-Campholid gewinnen.

10 g Campholid wurden mit 20 g Chlorzinkammoniak 12 Stunden lang im Einschmelzrohr auf 150—160° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die Schmelze herausgekratzt und mit stark verdünnter Salzsäure bis zur klaren Lösung aufgekocht. Durch Ausäthern wurden 9 g α-Camphidon (= 91 %) erhalten, das aus Benzin in kleinen Nädelchen vom Sm = 233° kristallisierte.

Analyse: $C_{10}H_{17}ON$

0,1101 g Substanz gaben 8,5 cm^3 N_2 (21,5°, 738,5 mm)

gef. N = 8,48 %

ber. N = 8,38 %

Zur Darstellung des Pikrats versetzte ich die alkoholische Lösung von etwas α-Camphidon mit alkoholischer Pikrinsäure und nach einigem Stehen mit Wasser. Es fiel ein gelber Niederschlag aus, der durch Erwärmen wieder in Lösung gebracht wurde. Beim

---

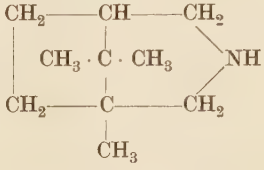
[1]) Ber. **34**, 3274 (1901).

[2]) *Tafel* und *Bublitz*, Ber. **38**, 3806 (1905).

Erkalten erhielt ich das Pikrat in feinen kanariengelben Nädelchen vom Sm = 191—192°.

Das Nitrosamin stellte ich nach der Vorschrift von *Tafel* und *Bublitz* dar. Etwas α-Camphidon wurde in 30%iger H_2SO_4 gelöst und unter Eiskühlung mit einer Natriumnitritlösung versetzt. Das Nitroso-α-Camphidon schied sich als gelbes Öl aus, welches rasch erstarrte. Nach dem Umkristallisieren aus Ligroin bildete es gelbe Nädelchen vom Sm = 127°.

2. Camphidin.



Bei der schon erwähnten elektrolytischen Reduktion von Camphersäureimid entstand neben α- und β-Camphidon eine sauerstoffreie Base, das Camphidin[1]), vom Sm = 186° und eigentümlichem an Campher erinnerndem Geruch.

Das Camphidin kann auch aus dem 1.2.2-Trimethylcyclopentanglykol-1.3 dargestellt werden.

5 g Glykol wurden mit 20 g Chlorzinkammoniak 12 Stunden im Einschmelzrohr auf 150—160° erhitzt. Die Schmelze wurde mit Salzsäure unter Erwärmen in Lösung gebracht. Die Lösung wurde nach dem Versetzen mit überschüssiger Natronlauge der Wasserdampfdestillation unterworfen, wobei das Camphidin als weisse Masse sich im Kühlrohr absetzte. Es wurde mit Äther herausgespült, das wässrige Destillat ebenfalls ausgeäthert und der Äther nach dem Trocknen abdestilliert. Das Camphidin wurde noch durch Sublimation gereinigt, wobei es zarte farnkrautartige Kriställchen bildete. Es zeigte den Sm = 182° und einen ziemlich starken, zugleich an Basen und Campher erinnernden Geruch. Es ist sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol, Ligroin und mit Wasserdampf leicht flüchtig.

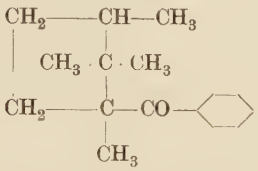
Analyse: $C_{10}H_{19}N$

0,1580 g Substanz gaben 12,80 cm^3 N_2 (15°, 740 mm)
gef. N = 9,18%
ber. N = 9,14%

[1]) *Tafel* und *Eckstein*, Ber. **34**, 3274 (1901).

II. Teil: Aromatische und aliphatisch-aromatische Ketone des Tetramethylcyclopentans.

Tetramethylcyclopentanphenylketon.



Ein Dreihalskolben wurde mit Rührwerk und Tropftrichter versehen und mit einer Eis-Kochsalzmischung gut gekühlt. In den Kolben wurden 60 g Campholsäurechlorid[1]) mit 75 cm³ absolutem Äther gebracht. Hierzu wurde unter kräftigem Turbinieren eine Lösung von Phenylmagnesiumbromid getropft, welche aus 60 g Brombenzol und 10 g Magnesium in 100 cm³ Äther dargestellt worden war. Das Reaktionsgemisch wurde bald trübe und färbte sich graugrün; gegen das Ende der Reaktion schied sich ein ebenso gefärbter schmieriger oder knolliger Niederschlag aus in verhältnismässig geringer Menge, während die überstehende Lösung gelbweiss war. Nach dem Stehen über Nacht wurde noch ½ Stunde auf dem Wasserbad am Rückflusskühler erwärmt. Nach dem Erkalten wurde unter Rühren mit Eiswasser zersetzt und hierauf noch etwas verdünnte H_2SO_4 zugegeben.

Die ätherische Lösung wurde mehrmals mit verdünnter Natronlauge gewaschen und aus der Waschflüssigkeit durch Ansäuern etwas Campholsäure zurückgenommen. Die ätherische Lösung trennte sich meist nur schlecht von dem alkalischen Waschwasser und wurde deshalb und zur Vermeidung des Schäumens bei der nachherigen Destillation nochmals mit verdünnter H_2SO_4 geschüttelt und hierauf mit geglühtem $MgSO_4$ getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers wurde das zurückbleibende Öl der fraktionierten Vacuumdestillation unterworfen. Bei 14 mm ging von

[1]) Über die Darstellung der Campholsäure und ihres Chlorids siehe die Diss. von *O. Jantsch* (Basel 1917) und *P. Läuger* (Basel 1919). Bei den folgenden Synthesen wurde Campholsäurechlorid vom $Sd_{12} = 94^0$ verwendet. Über die Differenzen im Siedepunkt des Chlorids siehe Diss. von *P. Briellmann* (Basel 1920).

80—160° ein dünnflüssiges bromhaltiges, nach Diphenyl riechendes Öl über. Hierauf folgte das Phenylketon von 160—170° als gelbes Öl, das nach nochmaligem Fraktionieren von 165—167° überging. Ausserdem wurde noch ein kleiner Nachlauf erhalten, ein dickliches Öl vom $Sd_{14} = 170—195°$. Ausbeute an Phenylketon 55%.

Bei Versuchen, bei welchen nach beendeter Hauptreaktion nicht auf dem Wasserbad erhitzt wurde, betrug die Ausbeute nur etwa 47%. Dann war der Vorlauf geringer, und es konnte mehr unveränderte Campholsäure zurückgewonnen werden. Längeres Erhitzen verbesserte die Ausbeute nicht.

Das Phenylketon konnte nur durch wiederholtes Fraktionieren gereinigt werden, da Derivate, welche zu seiner Reinigung hätten verwendet werden können, nicht zu erhalten waren. Das reine Tetramethylcyclopentanphenylketon bildet ein farbloses, fast geruchloses, stark lichtbrechendes Öl vom $Sd_{14} = 165°$.

Analyse: $C_{16}H_{22}O$

0,1926 g Substanz gaben 0,5891 g CO_2 und 0,1660 g H_2O

gef. C = 83,44% H = 9,64%

ber. C = 83,42% H = 9,63%

Kondensationsreaktionen des Phenylketons.

Trotz dreiwöchigem Stehen und darauf zwölfstündigem Erwärmen auf dem Wasserbad trat mit Hydroxylamin, Semikarbazid Phenylhydrazin und p-Nitrophenylhydrazin keine Reaktion ein. Das Phenylketon wurde bei zahlreichen Versuchen stets unverändert zurückerhalten. Das Phenylketon besitzt also keinerlei Fähigkeit zur Bildung von Ketonkondensationsprodukten.

Reduktion des Phenylketons zum Karbinol.

Da das Phenylketon keine der typischen Reaktionen auf die Ketogruppe gab, wurde mit Hilfe der Reduktion versucht, seine Konstitution zu beweisen. Gelang es, aus dem Keton das schon bekannte Tetramethylcyclopentanphenylkarbinol[1]) zu bekommen, so war dieser Beweis erbracht. Als Reduktionsmittel wurden verwendet: Al-Amalgam, Na-Amalgam und Natrium und Alkohol.

[1]) Dieses wurde von *P. Läuger*, Diss. (Basel 1919) aus dem Tetramethylcyclopentanaldehyd mit $C_6H_5 \cdot Mg \cdot Br$ erhalten. $Sd_{11} = 172—174°$, $Sm = 55°$.

1. Aluminiumamalgam war ohne Einwirkung auf das Keton.

2. Natriumamalgam in siedendem Alkohol. 20 g Keton wurden in 700 cm³ Alkohol (95%ig) mit 150 g in kleine Stückchen zerschlagenem Natriumamalgam (3—4%ig) auf dem Wasserbad während 12 Stunden zum Sieden erhitzt. Nach dieser Zeit entwickelte sich nur noch wenig Wasserstoff. Der Alkohol wurde bis auf einen kleinen Rest abdestilliert und nach dem Versetzen mit viel Wasser wurde ausgeäthert. Die Vacuumdestillation ergab einen kleinen Vorlauf $Sd_{11} = 165—171°$, worauf das Karbinol als farbloses, stark lichtbrechendes dickes Öl vom $Sd_{11} = 171°$ überging. Ausbeute 15 g = 75%. Beim Reiben mit dem Glasstab unter Kühlung im Kältegemisch erstarrte es sofort zu einer harten weissen Masse. Durch Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol unter Verwendung des Kältegemisches wurde es in schönen, glänzenden Nädelchen vom Sm = 51—52° erhalten.

3. Natrium und Alkohol. 10 g Phenylketon wurden in 100 cm³ absolutem Äthylalkohol gelöst und die Lösung in einem Dreihalskolben mit Rührwerk und Rückflusskühler auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt. Nun wurden unter kräftigem Turbinieren 10 g Natrium in kleinen Stücken zugegeben, so dass die Lösung unter starkem Schäumen in stetigem Sieden blieb. Nachdem alles Natrium verschwunden war, versetzte ich die dickliche Masse mit Wasser. Es schied sich am Boden des Kolbens ein schweres Öl ab, das sich beim Zusatz von mehr Wasser in weisse Flocken verwandelte. Ausäthern. Die Destillation ergab einen Vorlauf vom $Sd_{14} = 170—175°$, eine Mischung von Keton und Karbinol, und hierauf das wasserhelle Karbinol vom $Sd_{14} = 175—178°$. Das zum Erstarren gebrachte Produkt wurde durch Abpressen auf Ton von etwas beigemengtem Keton befreit. Ausbeute 6,5 g. Nach dem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol zeigte es den Sm = 52°.

Analyse: $C_{16}H_{24}O$

0,1209 g Substanz gaben 0,3667 g CO_2 und 0,1126 g H_2O

gef. C = 82,74% H = 10,42%

ber. C = 82,69% H = 10,41%

4. Ein weiterer Versuch zur Reduktion des Phenylketons mit Natrium und Alkohol ergab unter genau denselben Bedingungen ein ganz anderes Produkt. Bei der Vacuumdestillation ging beim $Sd_{12} = 136—137°$ ein farbloses dünnflüssiges Öl von

angenehmem, an getrocknete Feigen erinnerndem Geruch über. Es verhielt sich gegen $KMnO_4$ und Brom stark ungesättigt.

Die davon ausgeführten Analysen stimmten auf einen Kohlenwasserstoff von der Zusammensetzung $C_{16}H_{22}$, d. h. 1 Phenylkarbinol $-1\ H_2O$. Die Wasserabspaltung kann nur unter gewaltsamer Umlagerung des Kerns stattgefunden haben; die Konstitution des Körpers wurde nicht näher aufgeklärt.

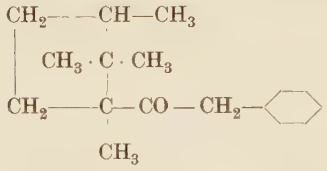
Analyse: $C_{16}H_{22}$

0,1036 g Substanz gaben 0,3404 g CO_2 und 0,0956 g H_2O

gef. C = 89,64% H = 10,33%

ber. C = 89,65% H = 10,35%

Tetramethylcyclopentanbenzylketon.



Zu 13,3 g Magnesium unter 100 cm³ absolutem Äther wurden unter Rühren und guter Wasserkühlung 70 g Benzylchlorid zugetropft und zwar so langsam, dass sich nur wenige Kondensationstropfen im aufgesetzten Kühler bildeten[1]). Diese Lösung von Benzylmagnesiumchlorid wurde unter den beim Phenylketon bereits beschriebenen Bedingungen zu einer Lösung von 100 g Camphol-säurechlorid in 100 cm³ Äther getropft. Es schied sich ein reichlicher gelber Niederschlag aus. Nach dem Stehen über Nacht wurde ¼ Stunde auf dem Wasserbad erwärmt und wie beim Phenylketon weiter behandelt. Vacuumdestillation:

Vacuum	Sd.	Gewicht	Eigenschaften
13 mm	140—170°	20 g	dünnflüssiges Oel mit Geruch nach Dibenzyl
13 mm	170—190°	58 g	Hauptfraktion, gelbliches dünnflüssiges Oel
13 mm	190—205°	5 g	Dickes gelbes Oel
13 mm	205—260°	28 g	sehr dickes gelbes Oel, das beim Erkalten halbfest und sehr zäh wird

[1]) Zur Vermeidung der Bildung von Dibenzyl; vergl. *M. Iselin*, Diss. (Basel 1915).

Das Destillat 170—190° ergab nach mehrmaligem Fraktionieren das Benzylketon als farbloses, fast geruchloses, stark lichtbrechendes Öl vom Sd_{12} = 175—178°. Ausbeute 45 g.

Zur Analyse und optischen Untersuchung wurde das Benzylketon noch mehrere Mal fraktioniert, bis es konstant beim Sd_{12} = 175° überging.

Analyse: $C_{17}H_{24}O$

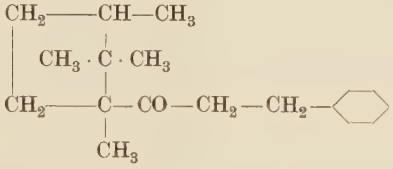
0,0872 g Substanz gaben 0,2673 g CO_2 und 0,0756 g H_2O

gef. C = 83,63% H = 9,70%

ber. C = 83,55% H = 9,90%

Auch beim Benzylketon gelang es nicht, ein Kondensationsprodukt zu erhalten mit NH_2OH, Semikarbazid und p-Nitrophenylhydrazin.

Tetramethylcyclopentanphenäthylketon.



Aus 9,5 g Magnesium und 73 g Phenyläthylbromid (Sd_{12} = 93 bis 93,5°) in 100 cm³ Äther wurde eine *Grignard*'sche Lösung hergestellt. Der Äther geriet dabei in heftiges Sieden, so dass mit Wasser etwas gekühlt werden musste. Als die Reaktion aufhörte, wurde noch ½ Stunde auf dem Wasserbad erwärmt.

Diese Lösung wurde unter den früher beschriebenen Bedingungen zu einer Lösung von 70 g Campholsäurechlorid in 70 cm³ Äther getropft. Es schied sich kein Niederschlag aus; die Lösung färbte sich grünlich. Nach dem Stehen über Nacht wurde ½ Stunde auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt, worauf die nun gelbliche Lösung einen weissen Niederschlag ausschied. Hierauf wurde wie üblich zersetzt und isoliert. Die Vacuumdestillation ergab als Vorlauf ziemlich viel Äthylbenzol, worauf beim Sd_{13} = 110—170° ein gelbliches, angenehm riechendes, campholsäurehaltiges Öl überging. Das folgende Destillat Sd_{13} = 170—190° wurde weiter fraktioniert und ergab 25 g[1]) eines farblosen Öls von angenehmem Waldgeruch und dem Sd_{13} = 175—185°.

[1]) Ausbeute lässt sich verbessern; die Synthese konnte wegen mangelndem Phenyläthylbromid nur einmal ausgeführt werden.

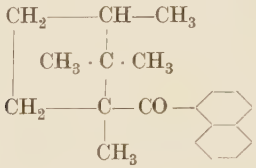
Nach sorgfältiger weiterer Reinigung durch fraktionierte Destillation zeigte das Phenäthylketon schliesslich den $Sd_{13} = 182^0$.

Analyse: $C_{18}H_{26}O$

0,3510 g Substanz gaben 1,0752 g CO_2 und 0,3168 g H_2O

gef. C = 83,57% H = 10,10%
ber. C = 83,66% H = 10,15%

Tetramethylcyclopentan-α-naphtylketon.



Aus 50 g α-Bromnaphtalin, 6,0 g Magnesium und 250 cm³ Äther wurde eine Lösung von α-Naphtylmagnesiumbromid hergestellt. Sie muss sofort verarbeitet werden, da sich sonst die schwerlösliche Magnesiumverbindung ausscheidet, welche kaum mehr in Lösung zu bringen ist. Sie wurde, wie beim Phenylketon beschrieben, zu einer Lösung von 50 g Campholsäurechlorid in 50 cm³ Äther ziemlich rasch eingetropft. Es schied sich ein reichlicher weisser Niederschlag aus, der beim Stehen über Nacht absass. Hierauf wurde noch ¼ Stunde auf dem Wasserbad erwärmt und wie beim Phenylketon weiter behandelt. Vacuumdestillation:

Vacuum	Art d. Erh.	Sd.	Eigenschaften
14 mm	Oelbad	90—110°	dünnfl. farbl. Oel, das in der Vorlage in Nadeln u. 6-seitig. Taf. erstarrt (Sm. 80°): Naphtalin
14 mm	„	110—228°	gelbes halogenhaltiges Oel
14 mm	„	229°	Hauptfraktion; zähes dickes Oel, setzt kl. Kristalle an
14 mm	freie Flamme	230—300°	sehr zähes dickes Oel
—	—	—	kleiner Kolbenrückstand

Die Hauptfraktion vom sehr konstanten $Sd_{14} = 229^0$ erstarrte beim Reiben mit dem Glasstab unter merklicher Wärmeentwicklung zu einer sehr harten weissen Masse. Durch Umkristallisieren aus Alkohol wurde das Naphtylketon in prächtigen glänzenden

Blättchen oder sehr gut ausgebildeten Tafeln von rhombischem Habitus erhalten. Sm = 78°. Sehr löslich in Benzol, Chloroform, schwerer in Äther und Benzin, sehr schwer löslich in Alkohol.

Auch vom Naphtylketon konnte kein Kondensationsprodukt erhalten werden.

Analyse: $C_{20}H_{24}O$

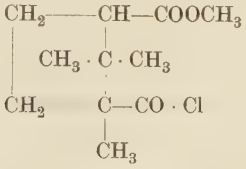
0,0625 g Substanz gaben 0,1962 g CO_2 und 0,0482 g H_2O

gef. C = 85,64% H = 8,63%

ber. C = 85,66% H = 8,63%

III. Teil: Über Ketone der 1.2.2-Trimethylcyclopentan-3-carbonsäure.

Camphersäure-α-methylester-β-chlorid.



Der Camphersäure-α-methylester wurde erhalten nach dem eleganten Verfahren von *Brühl*[1]), das die Darstellung von reinem α-Ester in kurzer Zeit und in beliebigen Quantitäten gestattet.

Das Estersäurechlorid ist schon von *Haller* und *Blanc*[2]) dargestellt worden. Ich probierte die Chlorierung der Estersäure zuerst mit Thionylchlorid; das erhaltene Produkt war aber meist stark braun gefärbt. Da das Säurechlorid nicht destilliert werden kann ohne weitgehende Zersetzung (Abspaltung von Chlormethyl), ist es wichtig, von vornherein ein möglichst reines Produkt zu erhalten. Dies gelang am besten mit Phosphortrichlorid.

300 g des sauren Esters wurden mit der berechneten Menge PCl_3 (107 g) auf dem Wasserbad mit kleiner Flamme gelinde erwärmt, bis die Entwicklung von Salzsäure aufhörte. Hierauf wurde vom P_2O_3 abgegossen und die Salzsäure und Reste von PCl_3 im Vacuum während 3—4 Stunden abgesaugt. Es hinterblieb eine schwere, bewegliche, völlig farblose Flüssigkeit, die an der Luft nur schwach rauchte.

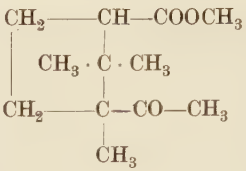
---

[1]) Ber. **26**, 284 (1903).

[2]) C. 1906, I, 35.

1.2.2-Trimethyl-3-carbmethoxylcyclopentan-1-methylketon.

(1.2.2-Trimethyl-1-acetylcyclopentan-3-carbonsäuremethylester.)



a) Synthese mit Hilfe von Methylmagnesiumjodid. Ein Dreihalskolben von 750 cm³ Inhalt wurde in der Mitte mit einem Rührwerk, auf der einen Seite mit einem Tropfrichter, auf der andern mit Kühler und Chlorcalciumrohr versehen.

Die ersten Versuche wurden so ausgeführt, dass die *Grignard*'sche Lösung langsam zu dem in Äther gelösten, mit Eis-Kochsalz gut gekühlten Säurechlorid in den Kolben getropft wurde. Während der ganzen Reaktion wurde möglichst kräftig turbiniert. Bald wurde beobachtet, dass sich bei der Umsetzung ein Gas entwickelte. Um dieses zu untersuchen, wurde der Rührer mit Quecksilberverschluss versehen, die Apparatur vor dem Versuch mit Kohlensäure gefüllt und das sich entwickelnde Gas in einem Gasometer aufgefangen. Es war farblos, von süsslichem Geruch und brannte mit grüngesäumter Flamme. Das Gas erwies sich als Chlormethyl, das offenbar aus dem empfindlichen Säurechlorid infolge der Reaktionswärme abgespalten worden war. Dass die letztere sehr beträchtlich ist, zeigte ein kleiner, ohne Kühlung vorgenommener Versuch. Jeder Tropfen erzeugte ein lebhaftes Zischen und der Äther geriet sehr rasch in stürmisches Sieden.

Die Zersetzung des Säurechlorids musste durch geeignete Massnahmen möglichst vermieden werden:

1. durch intensive Kühlung;

2. durch Verwendung eines geeigneten, die Reaktion dämmenden Lösungsmittels;

3. durch umgekehrtes Eintragen der Reaktionskomponenten, d. h. Zutropfen des Säurechlorids zum Methylmagnesiumjodid, um das Säurechlorid der schädlichen Reaktionswärme möglichst zu entziehen.

Ganz gelang es nicht, die Zersetzung zu vermeiden, doch liess sich immerhin die Ausbeute noch etwas steigern. Durch Verwendung eines Überschusses von Methylmagnesiumjodid wurde

sie nicht verbessert. Folgendermassen wurden die besten Resultate erhalten.

In den Dreihalskolben wurde eine *Grignard*'sche Lösung, erhalten aus 26,8 g Jodmethyl und 4,7 g Magnesium, gebracht. Der Kolben wurde mit einer zum Teil schon verflüssigten Kältemischung gut gekühlt und hierauf unter möglichst kräftigem Turbinieren eine Lösung von 47 g Camphersäure-α-methylester-β-chlorid in 100 cm³ Benzol langsam zugetropft. Vom Chlorcalciumrohr des Kühlers aus liess ich ein Gasableitungsrohr über eine verkehrt eingeschaltete (Sicherheits-) Waschflasche in Wasser tauchen. Diese Vorrichtung diente zur Kontrolle des Reaktionsverlaufs. Die Zugabe des Säurechlorids wurde so geregelt, dass sich kein Chlormethyl entwickelte. Traten beim Sperrwasser Blasen aus, so erfolgte das Zutropfen zu rasch oder die Rührung war zu schwach. Es schieden sich bald gelblich-weisse Flocken aus, welche sich allmählich in einen dicken, äusserst zähen graugrünen Brei verwandelten, so dass nur noch schwierig gerührt werden konnte. Als alles Säurechlorid zugesetzt war, wurde bei Zimmertemperatur über Nacht stehen gelassen, und dann unter guter Kühlung und Rühren mit Eiswasser vorsichtig zersetzt. Weitere Behandlung wie beim Phenylketon im II. Teil (S. 23). Nach dem Abdestillieren des Äthers und Benzols wurde das gelbrote Öl im Vacuum destilliert, wobei es unter 12 mm Druck bei 129—140° überging. Ausbeute 30—37 g. Das Rohprodukt enthielt noch ziemlich viel Camphersäureanhydrid, welches bei längerem Stehen zum Teil auskristallisierte. Es konnte auch durch wiederholte fraktionierte Destillation nicht vollständig entfernt werden. Doch war das so erhaltene Methylketon vom Sd_{12} = 129—135° zu weiteren Versuchen genügend rein. Die Ausbeute schwankte zwischen 50 und 60 % der Theorie.

b) Synthese mit Hilfe von Zinkmethyl. Das Zinkmethyl $Zn(CH_3)_2$ wurde dargestellt nach der Vorschrift von *Kloppenburg*[1]), welche im hiesigen Institut ausgearbeitet worden ist. Es werden 60 g Zinkkupferpaar und 70 g Jodmethyl in einer kleinen Stahlbombe 24 Stunden im siedenden Wasserbad erhitzt und das Zinkmethyl im trockenen Kohlensäurestrom abdestilliert.

Zu einer Lösung von 21,5 g Zinkmethyl in 100 cm³ trockenem Benzol wurde unter stetigem Schütteln und guter Kühlung im

[1]) Diss. (Basel 1919).

Kältegemisch eine Lösung von 100 g Camphersäure-α-methylester-β-chlorid in 100 cm³ trockenem Benzol zugetropft. Es bildete sich kein Niederschlag. Das Reaktionsgemisch wurde weiter behandelt wie bei a). Das Methylketon ging bei der ersten Destillation als farbloses Öl von Sd_{13} = 130—136° über, ist also schon bedeutend reiner als bei der vorigen Synthese. Ausbeute 60%.

Ich versuchte die Ausbeute dadurch zu verbessern, dass ich 1 Mol. Zn $(CH_3)_2$ auf 1 Mol. Säurechlorid einwirken liess, d. h. die doppelte Menge Zinkmethyl. Zu 10 g Zinkmethyl in 50 cm³ Benzol wurden 25 g Säurechlorid in 50 cm³ Benzol getropft. Die Vacuumdestillation ergab nur wenige Tropfen vom Siedepunkt des Methylketons, dagegen 12 g eines dicken gelblichen Öls vom Sd_{14} = 230 bis 235°, welches nicht weiter untersucht wurde.

Reinigung des Methylketosäureesters. Um ein ganz reines Produkt zu erhalten, wurde das Methylketon in sein leicht erhältliches Semikarbazon übergeführt (siehe unten). Das Semikarbazon wurde durch dreimaliges Umkristallisieren aus Alkohol gereinigt und dann mit konzentrierter wässriger Oxalsäurelösung der Wasserdampfdestillation unterworfen. Das Verfahren ist ziemlich verlustreich. Das reine Keton bildet ein wasserhelles, ziemlich dünnflüssiges Öl vom Sd_{12} = 130—131° und schwachem Geruch nach Cedernholzöl.

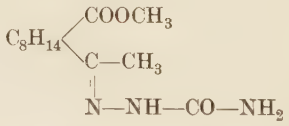
Analyse: $C_{12}H_{20}O_3$

0,2189 g Substanz gaben 0,5440 g CO_2 und 0,1854 g H_2O

gef. C = 67,80% H = 9,48%

ber. C = 67,88% H = 9,50%

Semikarbazon des Methylketonesters.



19 g Methylketon (Rohprodukt) wurden mit einer Lösung von 9,5 g Semikarbazidchlorhydrat in möglichst wenig Wasser versetzt. Nun wurde soviel Alkohol zugegeben, dass gerade alles in Lösung ging und mit 10 g festem Kaliumacetat beschickt. Nach kräftigem Durchschütteln wurde stehen gelassen. Innerhalb weniger Minuten erstarrte alles unter schwacher Selbsterwärmung. Am folgenden Tag wurde das abgesaugte Produkt mit Wasser gut ausgewaschen

und getrocknet. Ausbeute fast quantitativ. Durch Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol wurde das Semikarbazon in weissen Blättchen vom Sm = 194° erhalten.

Analyse: $C_{13}H_{23}O_3N_3$

0,1608 g Substanz gaben 22,23 cm³ N_2 (17°,742 mm)

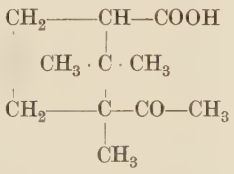
gef. N = 15,59%

ber. N = 15,61%

Mit Hydroxylamin, Phenylhydrazin und p-Nitrophenylhydrazin wurden nur ölige Produkte erhalten, welche sich zur raschen Identifizierung des Ketons nicht eignen und daher nicht näher untersucht wurden.

1.2.2-Trimethyl-3-carboxylcyclopentan-1-methylketon.

(1.2.2-Trimethyl-1-acetylcyclopentan-3-carbonsäure.)



Diese δ-Ketosäure wurde dargestellt durch Verseifung ihres Methylesters. Die Verseifung mit Natronlauge, verdünnter H_2SO_4, HCl, alkoholischer Schwefelsäure war unbrauchbar, weil nur ein geringer Teil des Esters angegriffen wurde. Methylalkoholisches Kali war zwar wirksamer, aber es entstanden neben der Ketosäure stets kleinere oder grössere Mengen einer komplizierten Säure $C_{22}H_{32}O_4$ vom Sm = 221—222°. Diese Verunreinigung bewirkte, dass das aus dem Verseifungsprodukt dargestellte Semikarbazon schmierig blieb und nicht umkristallisierbar war. Schliesslich gelang es, die reine Ketosäure nach der folgenden Methode zu erhalten.

40 g des Esters wurden mit 80 cm³ konzentrierter H_2SO_4, 80 cm³ Eisessig und 80 cm³ H_2O 12 Stunden lang zum Sieden erhitzt. Nach dem Verdünnen mit Wasser wurde mit Natronlauge alkalisch gemacht und unveränderter Ester durch Ausäthern entfernt. Nach dem Fällen der Säure mit verdünnter H_2SO_4 wurde wieder ausgeäthert, die Lösung mit $MgSO_4$ getrocknet und nach

dem Abdestillieren des Äthers der Kolbenrückstand im Vacuum destilliert. Dickes farbloses Öl vom $Sd_{10} = 177—178^0$.

Zur Reinigung wurde dieses Produkt in das Semikarbazon (siehe unten) übergeführt, dieses durch Umkristallisieren gereinigt und hierauf verseift durch 4stündiges Kochen mit 25 %iger Schwefelsäure.

Die reine Säure zeigte den $Sd_9 = 177^0$. Das dicke, farblose Öl erstarrte nach langem Reiben mit dem Glasstab zu einer harten Masse. Durch Umkristallisieren aus Petroläther wurden schöne rechteckige Täfelchen, aus verdunstendem Benzol prächtig ausgebildete rhombenförmige Tafeln erhalten; beide Kristallarten waren von rhombischem Habitus. $Sm = 90^0$. Schwer löslich in Benzin, etwas leichter in Benzol, Alkohol, Äther, Eisessig, leicht in Chloroform und Aceton.

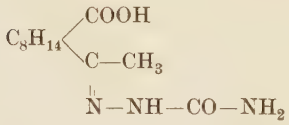
Analyse: $C_{11}H_{18}O_3$

0,1289 g Substanz gaben 0,3147 g CO_2 und 0,1063 g H_2O

gef. C = 66,61 % H = 9,23 %

ber. C = 66,63 % H = 9,15 %

Semikarbazon der Ketosäure.



5 g der rohen, öligen Ketosäure wurden mit einer Lösung von 2,7 g Semikarbazidchlorhydrat in wenig Wasser versetzt und so lange Alkohol zugegeben, bis eine klare Lösung entstand. Nach Zusatz von 2,5 g Kaliumacetat wurde kräftig geschüttelt und dann ruhig stehen gelassen. Über Nacht schieden sich schöne Nädelchen aus, die nach dem Absaugen auf Ton getrocknet wurden. Ausbeute 97 %. Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Alkohol wurden drusige Kriställchen vom $Sm = 224^0$ erhalten. Schwer löslich in den üblichen organischen Solventien.

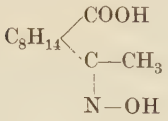
Analyse: $C_{12}H_{21}O_3N_3$

0,1518 g Substanz gaben 22,1 cm^3 N_2 (15,5°, 740 mm)

gef. N = 16,48 %

ber. N = 16,47 %

Oxim der Ketosäure.



5 g der rohen Ketosäure wurden in Alkohol gelöst. Dazu wurde eine Lösung von 1,7 g Hydroxylaminchlorhydrat in wenig Wasser gegeben, die unter Kühlung mit Eis-Kochsalz mit einer konzentrierten wässrigen Lösung von 3 g NaOH versetzt worden war. Nach zweitägigem Stehen wurde noch ½ Stunde auf dem Wasserbad erwärmt. Aus der erkalteten Lösung wurde der Alkohol durch Ausäthern entfernt und die alkalische Lösung mit verdünnter Salzsäure gerade schwach angesäuert. Das abgeschiedene Öl erstarrte bald; das Produkt wurde auf Ton getrocknet. Ausbeute 98 %. Durch Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol wurden büschelig oder fächerförmig verwachsene Nadeln vom Sm = 165 bis 166° erhalten.

Analyse: $C_{11}H_{19}O_3N$

0,0786 g Substanz gaben 4,65 cm³ N_2 (18°, 732 mm)

gef. N = 6,56 %

ber. N = 6,57 %

Mit Phenylhydrazin und p-Nitrophenylhydrazin konnten keine kristallisierbaren Kondensationsprodukte erzielt werden.

Zusammenstellung der optischen Konstanten.

Name	Formel	Lsgsm =	$[\alpha]_D^{20}$	$\frac{[\alpha]_F}{[\alpha]_C}$	λ_α	λ_o^2	K_o	K_M
Phenylketon	$C_8H_{14}(CH_3)CO-C_6H_5$	A	21,68°	—	—	0,4231	- 0,741	- 1,706
Phenylketon		S	- 1,21°	—	—	0,2623	+ 0,429	+ 0,988
Phenylketon		B	- 11,47°	24,36	412,6	0,2322	- 0,9315	- 2,145
Naphtylketon	$C_8H_{14}(CH_3)CO-C_{10}H_7$	A	- 19,97°	4,755	453,5	0,1864	- 3,087	- 8,65
Naphtylketon		B	- 60,52°	3,152	523,1	0,1464	- 12,046	- 33,76
Ketosäureester	$C_8H_{14}(COOCH_3)CO-CH_3$	S	- 14,02°	2,902	555,0	0,1275	- 2,846	- 6,039
Ketosäureester		B	- 19,17°	2,310	595,5	0,0862	- 4,994	- 10,598
Ketosäure	$C_8H_{14}(COOH)CO-CH_3$	B	109,89°	2,203	613,1	0,0733	30,143	59,74
Aldehyd	$C_8H_{14}(CH_3)CHO$	B	89,26°	2,171	619,8	0,0693	24,775	38,20
Phenäthylketon	$C_8H_{14}(CH_3)CO-CH_2-CH_2-C_6H_5$	B	18,15°	1,931	671,5	0,0144	6,001	15,50
Phenäthylketon		S	23,71°	1,869	701,2	0,0116	7,952	20,54
Aethylketon	$C_8H_{14}(CH_3)CO-CH_2-CH_3$	S	63,15°	1,860	708,3	0,00998	21,30	38,82
Aethylketon		B	54,83°	1,835	713,4	0,00254	18,88	34,41
Methylketon	$C_8H_{14}(CH_3)CO-CH_3$	S	63,67°	1,817	716,7	- 0,00009	22,09	37,16
Methylketon		B	53,89°	1,805	734,4	- 0,0142	19,41	35,37
Benzylketon	$C_8H_{14}(CH_3)CO-CH_2-C_6H_5$	S	32,16°	1,609	857,1	- 0,0805	13,64	33,32
Cinnamenylketon	$C_8H_{14}(CH_3)CO-CH=CH-C_6H_5$	B	54,29°	1,562	870,5	- 0,0988	23,84	61,09
Benzylketon	$C_8H_{14}(CH_3)CO-CH_2-C_6H_5$	B	25,91°	1,550	879,1	- 0,1445	12,56	30,68

Zusammenstellung der Resultate.

I. Teil: Verschiedene Derivate der Campholsäure.

1. Kapitel: Ausgangsmaterial.

1. Die Darstellung des α-Campholids wurde ausgearbeitet und ausführlich beschrieben.
2. Das dabei unter gewissen Bedingungen entstehende terpenartige Öl wurde untersucht.
3. Die Ausbeute bei der Darstellung der Bromcampholsäure konnte verbessert werden.

2. Kapitel: Derivate der Bromcampholsäure.

4. Bromcampholsäurechlorid.
5. Bromcampholsäureamid.
6. Bromcampholsäureanilid.
7. Bromcampholsäurephenylhydrazid.
8. Bromcampholsäuremethylester.
9. Bromcampholsäureäthylester.
10. Bromcampholsäurephenylester.

3. Kapitel: Versuche zur Darstellung von höhern Homologen der Campholsäure.

11. Mg-Verbindung des Bromcampholsäuremethylesters.
12. Einwirkung von $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot Mg \cdot Br$ auf Bromcampholsäureester: 3-Phenäthyl-1.2.2-trimethylcyclopentan-1-benzylketon.

4. Kapitel: Abspaltung von HBr im Bromcampholsäureäthylester.

13. Abspaltungsversuche mit
    a) Aminen;
    b) alkohol. KOH;
    c) Natriumäthylat.
14. 3-Methylen-1.2.2-Trimethylcyclopentan-1-carbonsäureäthylester.
15. Anlagerung von HBr an den ungesättigten Ester gibt Bromcampholsäureester zurück.
16. Mit Brom entsteht ein Monobromid.

5. Kapitel: Reduktion des α-Campholids.

17. 1.2.2-Trimethylcyclopentanglykol-1.3.

6. Kapitel: α-Camphidon und Camphidin.

18. α-Camphidon aus α-Campholid.
19. Camphidin aus dem Glykol.

II. Teil: Aromatische und aliphat.-aromat. Ketone des Tetramethylcyclopentans.

20. Ausarbeitung einer neuen Ketonsynthese.
21. Tetramethylcyclopentanphenylketon.
22. Strukturbeweis desselben durch Reduktion zum Tetramethylcyclopentanphenylkarbinol.
23. Tetramethylcyclopentanbenzylketon.
24. Tetramethylcyclopentanphenäthylketon.
25. Tetramethylcyclopentan-α-naphtylketon.
26. Versuch zur Darstellung des p-Biphenylketons.
27. Keines dieser Ketone liefert ein Ketonkondensationsprodukt.

III. Teil: Über Ketone der 1.2.2-Trimethylcyclopentan-3-carbonsäure.

28. 1.2.2-Trimethyl-3-carbmethoxylcyclopentan-1-methylketon:
    a) Darstellung mit CH_3-Mg-J;
    b) „ „ Zn $(CH_3)_2$.
29. Semikarbazon.
30. Kondensation mit Aldehyden.
31. Innere Kondensation mit Salzsäuregas zu $C_{12}H_{20}O_2$.
32. Versuche zur Darstellung eines cyclischen Diketons.
    a) aus dem Methylketonester durch innere Kondensation; ergab eine Säure $C_{22}H_{32}O_4$; Silbersalz derselben.
    b) aus Camphersäureester und Essigester.
33. 1.2.2-Trimethyl-3-carboxylcyclopentan-1-methylketon.
34. Semikarbazon.
35. Oxim.

IV. Optische Untersuchungen.

36. polarimetrisch wurden untersucht:
    a) 3-Methylen-1.2.2-Trimethylcyclopentan-1-carbonsäureäthylester;
    b) Tetramethylcyclopentan-phenylketon;
    c) „ -benzylketon;
    d) „ -phenäthylketon;
    e) „ -α-naphtylketon;
    f) 1.2.2-Trimethyl-3-carbmethoxylcyclopentan-1-methylketon;
    g) 1.2.2-Trimethyl-3-carboxylcyclopentan-1-methylketon;
37. refraktometrisch wurden untersucht:
    a) 3-Methylen-1.2.2-Trimethylcyclopentan-1-carbonsäureäthylester;
    b) Tetramethylcyclopentan-phenylketon;
    c) „ -benzylketon;
    d) 1.2.2-Trimethyl-3-carbmethoxylcyclopentan-1-methylketon.

Vita.

Paul Albert Jaeggi von Basel, geboren am 20. März 1897 in Binningen (Baselland) als Sohn des Zollbeamten Albert Jaeggi von Basel und seiner Frau Anna geb. Kuttler.

Ich besuchte die hiesige Primarschule, die untere und obere Realschule und erhielt dort im Oktober 1915 das Reifezeugnis. Meine gesamten Studien erfolgten an der Universität Basel, zuerst in der anorganischen Abteilung bei Herrn Prof. Dr. Fr. Fichter, dann in der organischen Abteilung bei Herrn Prof. Dr. H. Rupe. Im Sommer 1917 bestand ich das erste, im Sommer 1918 das zweite Vorexamen. Im Wintersemester 1916/17 war ich bei Herrn Prof. Dr. Fr. Fichter, im Sommersemester 1918 bei Herrn Prof. Dr. H. Rupe Vorlesungsassistent. Im September 1918 begann ich unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. H. Rupe die vorliegende Arbeit, die ich im Sommer 1920 abschliessen konnte.

Vom Januar 1919 bis März 1920 war ich im organischen Laboratorium Lehrassistent.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Praktika folgender Herren Professoren und Dozenten: Fichter, Rupe, Kreis, A. L. Bernoulli, Ruggli, E. Bernoulli, Schmidt, Hagenbach, Zickendraht.

Allen diesen Herren gebührt mein Dank für die erhaltenen Förderungen, in besonderem Masse den Herren Professoren Dr. H. Rupe und Dr. Fr. Fichter für das mir während meiner ganzen Studienzeit erwiesene Wohlwollen.